

金铁锁的三萜化合物

浦湘渝 杨崇仁 周俊*

(中国科学院昆明植物研究所)

THE TRITERPENOID COMPOUNDS FROM PSAMMOSILENE TUNICOIDES

Pu Xiangyu, Yang Tsungren and Zhou Jun*

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

金铁锁 (*Psammosilene tunicoides* W. C. Wu et C. Y. Wu) 为石竹科金铁锁属植物, 该属仅此一种, 特产于我国西南部, 是云南民间重要药用植物, 常用于止血止痛, 活血祛瘀等^[1]。其根部富含皂甙, 有镇痛、抗炎和抑菌等生理活性^[2]。我们将金铁锁根总皂甙用酸水解后分离到多种皂甙元成分, 本文报告其中六个皂甙元的分离和结构鉴定, 它们均为齐墩果烷型五环三萜化合物。

将金铁锁根按常法抽提, 由正丁醇提取所得总皂甙以 4 % 盐酸加热回流水解七小时后常法处理, 醋酸乙酯提取得总甙元, 经硅胶柱层析分离, 以醋酸乙酯-石油醚溶剂系统梯度洗脱, 得到各单体甙元。

甙元 1 熔点 356—358°C; 元素分析得分子式 $C_{30}H_{46}O_5$ (计算值: C 74.03, H 9.53; 实验值: C 74.11, H 9.83); 红外光谱 $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3430 (OH), 2950, 1700—1697 (COOH); ^{13}C 核磁共振谱 δ ($CDCl_3$): 39.0 (1), 28.2 (2), 75.4 (3), 51.9 (4), 54.4 (5), 21.6 (6), 33.2 (7), 40.1 (8), 48.3 (9), 36.8 (10), 23.8 (11), 122.4 (12), 144.8 (13), 42.1 (14), 27.7 (15), 23.8 (16), 46.6 (17), 41.9 (18), 46.6 (19), 30.9 (20), 34.2 (21), 33.2 (22), 180.6 (23), 12.2 (24), 16.0 (25), 17.3 (26), 26.1 (27), 180.1 (28), 33.2 (29), 23.8 (30); 按常法制备得甲酯衍生物, 熔点 246—249°C; 1H 核磁共振谱 δ ($CDCl_3$): 0.70 (3H), 0.93 (9H), 1.14 (6H) (各单峰, $CH_3 \times 6$), 2.89 (1H, 多重峰, $C_{18}-H$), 3.63 (3H), 3.73 (3H) (各单峰, $CH_3O \times 2$), 4.07 (1H, 多重峰, C_3-H), 5.25 (1H, 多重峰, $C_{12}-H$), 9.05 (1H, 单峰, OH, D_2O 交换后消失); 质谱 m/z : 514 (M^+ , $C_{32}H_{50}$)

O₅), 499 (M-CH₃), 496 (M-H₂O), 455 (M-COOCH₃), 454, 437 (455-H₂O), 396 (455-COOCH₃), 300, 262 (a, 基峰), 251, 234 (c), 233 (d), 203 (b), 175 (C-COOCH₃), 174 (d-COOCH₃), 133; 以上数据与已知丝石竹酸 (gypsogenic acid) (1) 相符^[3]。

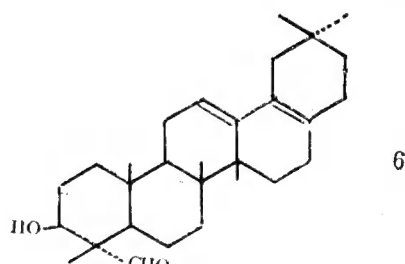
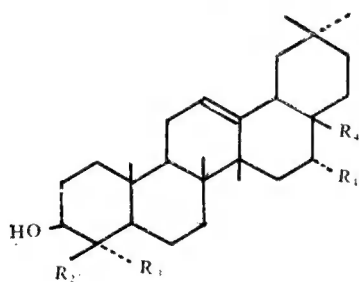
貳元 2 熔点273—276°C (247—249°C熔结); 元素分析得分子式C₃₀H₄₆O₄(计算值: C 76.55, H 9.85; 实验值: C 76.44, H 9.85); 红外光谱 $\nu_{max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3450 (OH), 2930, 1700 (COOH), 1690 (CHO); ¹H核磁共振谱 δ (CDCl₃): 0.75, 0.91, 0.93, 0.97, 1.06, 1.15 (各3H, 单峰, CH₃ × 6), 2.81 (1H, 多重峰, C₁₈-H), 3.78 (1H, 多重峰, C₃-H), 5.28 (1H, 多重峰, C₁₂-H), 9.41 (1H, 单峰, CHO); 质谱m/z: 470 (M⁺, C₃₀H₄₆O₄), 452 (M-H₂O), 425 (M-COOH), 407 (425-H₂O), 301, 248 (a, 基峰), 233 (a-CH₃), 203 (b和c), 188 (203-CH₃), 175 (C-CHO), 133; ¹³C核磁共振谱 δ (CDCl₃): 38.5 (1), 28.2 (2), 71.7 (3), 48.0 (4), 56.2 (5), 21.0 (6), 33.3 (7), 40.1 (8), 47.7 (9), 36.2 (10), 23.8 (11), 122.3 (12), 144.9 (13), 42.2 (14), 26.5 (15), 23.8 (16), 46.8 (17), 42.0 (18), 46.6 (19), 30.6 (20), 34.2 (21), 32.6 (22), 207.2 (23), 9.6 (24), 15.7 (25), 17.3 (26), 27.0 (27), 18.2 (28), 33.3 (29), 23.8 (30)。按常法制备得乙酰化衍生物, 熔点184—185°C; ¹H核磁共振谱 δ (CDCl₃): 0.74 (3H), 0.93 (6H), 0.98 (3H), 1.08 (3H), 1.15 (3H) (各单峰, CH₃ × 6), 2.05 (3H, 单峰, OAc), 2.80 (1H, 多重峰, C₁₈-H), 4.99 (1H, 多重峰, 1H, C₃-H), 5.28 (1H, 多重峰, C₁₂-H), 9.28 (1H, 单峰, CHO)。以上数据与已知丝石竹貳元 (gypsogenin (2)) 相符^[3]。

貳元 3 熔点255—257°C; 质谱m/z: 470 (M⁺, C₃₀H₄₆O₄), 452 (M-H₂O), 424 (M-COOH-H), 406 (424-H₂O), 301, 248 (a, 基峰), 233 (a-CH₃), 203 (b和c), 188 (203-CH₃), 175 (C-CHO), 133; 红外光谱 $\nu_{max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3560 (OH), 3260, 1730 (COOH), 1714 (CHO); ¹H核磁共振谱 δ (CDCl₃): 0.78 (3H), 0.92 (6H), 0.97 (3H), 1.04 (3H), 1.20 (3H) (各单峰, CH₃ × 6), 2.84 (1H, 多重峰, C₁₈-H), 3.85 (1H, 多重峰, C₃-H), 5.31 (1H, 多重峰, C₁₂-H), 9.59 (1H, 单峰, CHO)。以上数据与丝石竹貳元 (2) 十分相似, 仅在¹H核磁共振谱上醛基的讯号明显向低场位移。¹³C核磁共振谱, δ (CDCl₃): 33.2 (1), 21.0 (2), 72.7 (3), 43.8 (4), 52.0 (5), 15.5 (6), 32.8 (7), 40.3 (8), 47.7 (9), 36.7 (10), 23.7 (11), 122.4 (12), 144.8 (13), 42.0 (14), 26.1 (15), 23.7 (16), 46.4 (17), 42.0 (18), 46.5 (19), 30.9 (20), 34.2 (21), 32.8 (22), 28.2 (23), 209.2 (24), 14.8 (25), 17.5 (26), 26.4 (27), 180.0 (28), 33.2 (29), 23.7 (30), 亦表明仅醛基及其邻近碳的化学位移与丝石竹貳元 (2) 有差异, 应为其C₄异丙基上醛基的立体异构体, 即丝石竹貳元 (2) 的醛基联结在C₂₃位上, 而貳元 3 的醛基则连接在C₂₄位上^[4]。故貳元 3 鉴定为表丝石竹貳元 (epigypsogenin) (3), 系一新的齐墩果烷型五环三萜化合物。

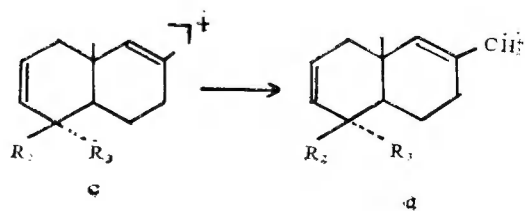
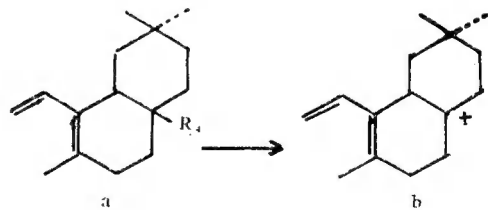
貳元 4 熔点246—250°C; 质谱m/z: 486 (M⁺, C₃₀H₄₆O₅), 468 (M-H₂O),

457 (M-CHO), 440 (M-H₂O-CHO), 424 (M-2H₂O-CHO), 264 (a + H₂O), 246 (a, 基峰), 231, 219, 203 (c), 202 (d), 201 (b), 189, 175 (C-CHO), 145, 133; 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3500—3350 (OH), 2920, 1720—1700 (CHO和COOH); ¹H核磁共振谱 δ (CDCl₃): 0.77 (3H), 0.92 (3H), 0.98 (3H), 1.07 (3H), 1.27 (3H), 1.38 (3H) (各单峰, CH₃ × 6), 2.63 (1H, 单峰, OH, 重水交换后消失), 2.85 (1H, 多重峰, C₁₈-H), 3.85 (1H, 多重峰, C₃-H), 4.50 (1H, 三重峰, C₁₆ β -H), 5.41 (1H, 多重峰, C₁₂-H), 9.41 (1H, 单峰, CHO)。1973年 R. Segal 等经过化学研究, 证明皂树酸 (quillaic acid) 的 C₁₆位羟基应为 β 构型^[5]。甙元 4 的化学结构与皂树酸相似, 仅 C₁₆位羟基为 α 构型, 故鉴定为 16-异皂树酸 (16-isoquillaic acid) (4)。最近 M. Henry 等从同科植物肥皂草 (*Saponaria officinalis*) 中亦作为主要甙元之一分离到^[6]。

甙元 5 熔点 167—170°C; 元素分析得分子式 C₃₁H₄₈O₅ (计算值: C 74.36, H 9.66; 实验值: C 74.50, H 10.07); 红外光谱 ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3550—3400 (OH), 2950, 1725 (CHO和COOCH₃), 1235; 质谱 m/z: 500 (M⁺), 482 (M-H₂O), 278 (a), 260 (a-H₂O), 248 (a-H₂O-CH₃), 203 (c), 201 (b, 基峰), 175 (C-CHO); ¹H核磁共振谱 δ (CDCl₃): 0.74 (3H), 0.41 (3H), 0.97 (6H), 1.07 (3H), 1.38 (3H) (各单峰, CH₃ × 6), 2.85 (1H, 多重峰, C₁₈-H), 3.61 (3H, 单峰, COOCH₃), 3.81 (1H, 多重峰, C₃-H), 4.50 (1H, 多重峰, C₁₆ β -H), 5.40 (1H, 多重峰, C₁₂-H), 9.41 (1H, 单峰, CHO); ¹³C核磁共振谱 δ (CDCl₃): 38.1 (1),



6



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	H	CH ₃	COOH	COOH
2	H	CH ₃	CHO	COOH
3	H	CHO	CH ₃	COOH
4	OH	CH ₃	CHO	COOH
5	OH	CH ₃	CHO	COOCH ₃

27.0 (2), 71.8 (3), 48.1 (4), 55.3 (5), 20.7 (6), 32.8 (7), 39.8 (8), 46.7 (9), 35.4 (10), 23.3 (11), 122.3 (12), 143.1 (13), 41.3 (14), 35.9 (15), 74.7 (16), 48.7 (17), 40.6 (18), 46.4 (19), 30.4 (20), 35.4 (21), 30.8 (22), 206.4 (23), 8.9 (24), 15.7 (25), 16.9 (26), 26.0 (27), 177.5 (28), 32.3 (29), 24.6 (30), 51.9 (COOCH_3)。根据以上数据, 甙元 5 应为 16-异皂树酸甲酯 (16-iso-quillaic acid Methylate) (5)。将其常法皂解后得甙元 4 亦进一步证明。

甙元 6 熔点 186—191°C, 紫外光谱 λ_{max} (MeOH): 203, 235 (肩峰), 243, 285 (肩峰) nm; 红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3550 (OH), 1725 (CHO), 1670, 1620, 1025 ($\text{C}=\text{C}$); 质谱 m/z : 424 (M^+ , $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 基峰), 405 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 402 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$), 203 (c), 202 (d), 201 (b), 190, 189, 175, 173; ^1H 核磁共振谱 δ (CDCl_3): 0.88 (6H), 0.91 (3H), 1.00 (3H), 1.02 (3H), 1.08 (3H) (各单峰, $\text{CH}_3 \times 6$), 3.79 (1H, 多重峰, C_3-H), 5.55 (1H, 多重峰, $\text{C}_{12}-\text{H}$), 9.41 (1H, 单峰, CHO)。以上数据表明甙元 6 应为 3 β -羟基-12, 17-二烯-28-失碳齐墩果烷-23-醛 (3 β -hydroxy-12, 17-diene-28-norolean-23-al) [7], 系一新的天然存在的齐墩果烷型三萜甙元。

参 考 文 献

- [1] 兰茂, 1976年版: 滇南本草, 云南人民出版社, 1: 86。
- [2] 宋烈昌, 1981: 金铁锁总皂甙的药理研究, 云南植物研究, 3 (3): 287。
- [3] Vogel, V. A., O. Jeger, L. Ruzicka, 1951: Zur Kenntniss der Triterpene. *Helv. Chim. Acta*, 34: 2321.
- [4] 王德祖、浦湘渝、付坚、杨崇仁, 1983: 一些天然产齐墩果烷型三萜化合物的 ^{13}C 核磁共振谱, 云南植物研究, 5 (4): 437。
- [5] Segal, R. and A. Taube, 1973: On the configurations of the 16-hydroxyl group in triterpenes. *Tetrahedron*, 29: 675.
- [6] Henry, M., J. D. Brion, J. L. Guignard, 1981: Saponins from *Saponaria officinalis*. *Plant Med. Phytother.* 15 (4): 192.
- [7] Rao, K. V., P. K. Bose, 1962: Chemistry of *Aegiceras majus* Gaertn. IIb, Isolation of 28-norolean-12, 17-dien-3 β -ol. *J. Org. Chem.* 27: 1470.